

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXII.

sey, welches beim Reifen der Früchte in Traubenzucker verwandelt werde, sondern vielmehr Rohrzucker oder eine diesem in ihrer Bildung vorangehende Substanz. Bei dieser Gelegenheit berührt Hr. Persoz die Frage wegen der zuckrigen Gährung, und meint, daß man sie nur als das Resultat der Einwirkung von der beim Keimen auf Kosten der Luft gebildeten Kohlensäure auf den unter die geeigneten Umstände versetzten Samen ansehen müsse.

Im dritten Theil läßt der Verfasser Schwefel-, Citronen- und Essigsäure auf Milchzucker einwirken, und findet dabei, daß dieser Zucker, der für sich die Polarisationsebene nach der Rechten dreht, dadurch an Drehkraft in derselben Richtung gewinnt, und daß er, wenn er so das Maximum der Drehkraft erlangt hat, gährungsfähig ist und Alkohol liefert, wie es für die Schwefelsäure schon von Vogel beobachtet worden. Die Art, wie sich die Säuren gegen Milchzucker verhalten, giebt dem Verfasser Mittel an die Hand verschiedene Erscheinungen bei der Gährung des Milchzuckers, der für sich bekanntlich nicht gährungsfähig ist, zu erklären. Herr Persoz schlägt bei dieser Gelegenheit ein leichtes Mittel zur Benutzung der Molken vor, die in der Schweiz und im Jura bei der Bereitung des Käses in so großer Menge gewonnen werden. Diefes besteht darin, daß man die Molken auf die Pinte mit 4 bis 5 Grm. Schwefelsäure versetzen, bis auf zwei Drittel abdampfen und dann die Säure mit Kreide abstumpfen soll. Man erhält so eine süße Flüssigkeit, die man nur mit einer pafslichen Menge Hefe zu versetzen braucht, um den darin enthaltenen Zucker in Weingeist zu verwandeln ¹).

1) Die Thatsache der Umwandlung des Milchzuckers in einen gährungsfähigen Zucker (Traubenzucker) durch Vermittlung von Säuren, wie Citronen- und Essigsäure, ist noch in sofern interessant, Poggendorff's Annal. Bd. XXXII.

sant, als sie uns eine Erklärung von der Gewinnung des Weingeistes aus gegohrener Milch zu liefern verspricht. Wenn nämlich Säuren, wie die eben genannten, jene Umwandlung des Zuckers zu bewirken im Stande sind, so läßt sich auch mit Grund vermuthen, daß die Milchsäure unter den geeigneten Umständen dieselbe Fähigkeit besitze. Der dadurch gebildete Traubenzucker würde dann mit einem der übrigen Bestandtheile der Milch, der als Hefe wirkte [denn nur die *ganze* Milch ist es, nach Oseretskowsky (Klaproths Wörterb. Bd. III S. 577), die der geistigen Gährung fähig ist], in Weingeist umgewandelt. So fielen das Paradoxe der Branntweinbereitung aus gegohrener Stutenmilch, wie sie bei den Kalmücken und Tartaren üblich ist, von selbst hinweg. Beiläufig bemerkt, bereiten die Kalmücken diesen Branntwein, indem sie Stutenmilch in Beuteln aus Schaaffellen sauer werden lassen, dann diese, der Buttermilch ähnliche, Flüssigkeit (tartarisch: *Kumis*, kalmückisch: *Tschigan*) einer Destillation unterwerfen, und das erhaltene Product (*Araca*) nochmals rectificiren, wo es dann *Arsa* heißt. Das Destillationsgeräth ist natürlich sehr einfach. Statt der Blase dient ein halbkugelförmiger eiserner Kessel, der mittelst drei Beinen auf offenem Feuer steht. Er ist durch einen zweiklappigen hölzernen Deckel verschlossen, der in der einen Hälfte zwei und in der andern eine Oeffnung hat. Die letztere dient zum Ein- und Nachfüllen des Tschigans, aus jeder der anderen führt eine gekrümmte Röhre zu einem eisernen Topf, der als Vorlage dient, und in einem Gefäß mit kaltem Wasser liegt. Jede Röhre ist mit einer besonderen Vorlage dieser Art versehen, so daß in dem Kühlgefäße deren zwei liegen. Die Fugen am Deckel werden mit einem Kitt aus Erde und Pferdemit verstrichen. Aus 6 Wedro's Tschigan gewinnen sie 1 Wedro Araca und aus 8 Stof Araca 1 Stof Arsa, d. h. aus 48 Maafs Tschigan 1 Maafs Arsa.

Es ist indeß nicht allein die Stutenmilch, aus welcher die Kalmücken diesen Branntwein bereiten, vielmehr bedienen sich die ärmeren unter ihnen dazu auch der Kuhmilch. Dieser aus Kuhmilch dargestellte Branntwein wird aber nicht Arsa, sondern *Airak* genannt. Der Arsa schmeckt übrigens ekelhaft und branstig, der Araca ist überdißs bräunlich, der Tschigan hat dagegen einen angenehmen Geschmack. Ich verdanke diese Notizen der Gefälligkeit des Hrn. Professor G. Rose, der auf seiner Reise mit Hrn. v. Humboldt die Bereitung des Arsa zu sehen Gelegenheit hatte, und Proben davon mit nach Berlin gebracht hat.

P.

Der letzte Theil der Abhandlung betrifft den Mannazucker und dessen Unveränderlichkeit bei Gegenwart von Säuren ¹⁾).

XVI. *Ueber die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen; von J. F. W. Herschel.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LIV p. 87.*)

Legt man einen wohl gereinigten Draht von weichem Eisen in Salpetersäure von 1,399 Dichte, so bräunt er sich augenblicklich, während rothe Dämpfe mit mehr oder minder starkem Aufbrausen entweichen. Bald hört

- 1) Hier noch gelegentlich die Bemerkung, daß die HH. Pelouze und Malaguti Rohrzucker, der in Wasser gelöst war, durch 95stündige Digestion bei 95° bis 99° C. gänzlich zerstört und in eine nicht gährungsfähige Substanz verwandelt haben sollen. (*Journ. de chim. méd. 1833, p. 383.*)

Ferner finden sich in einem späteren Aufsatz von Hrn. Thinius (*Journ. de Pharm. 1834, p. 295*) außer den bereits bekannten Thatsachen folgende, wie es scheint, neue.

Rohrzucker, bis 110° erhitzt, hat an seinem Vermögen, die Polarisationsebene nach der Rechten zu drehen, in dem Verhältniß 84 : 60 verloren. Löst man aber diesen unkrystallisirbaren Zucker wieder auf so besitzt er wieder alle Eigenschaften des Rohrzuckers.

Durch langes Kochen einer Lösung des Zuckers haben die HH. Pelouze und Malaguti denselben in Traubenzucker verwandelt (also nicht in eine gährungsunfähige Substanz, wie eben gesagt ward).

Der Honig besteht bekanntlich aus zwei Theilen, einem krystallisirbaren und einem unkrystallisirbaren. Der erste dreht die Polarisationsebene nach der Rechten, der unkrystallisirbare nach der Linken, ähnlich dem was Hr. Biot beim Traubenzucker gefunden, der, einmal krystallisirt, auch in Lösungen ein Drehvermögen nach der Rechten besitzt, vor der Krystallisation aber die Polarisationsebene nach der Linken dreht. (*S. Annal. Bd. XXVIII S. 165.*)

dieses aber wieder auf, und dann nimmt das Eisen sogleich seinen Metallglanz wieder an, und behält ihn, so lange es darin liegen bleibt. Das so behandelte Eisen, welches Hr. H. *präparirtes* Eisen nennt, kann man aus der Säure nehmen, der Luft aussetzen, in Wasser oder Ammoniakflüssigkeit tauchen, kann es sowohl in der Luft als in der Säure (sanft) mit Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Glas und mehren anderen Substanzen berühren, ohne daß es seine Eigenschaft, von Salpetersäure angegriffen zu werden, wieder erlangt. Reibt man dagegen die Oberfläche heftig, so daß ein inniger Contact stattfinden kann, schabt man es z. B. mit der scharfen Kante eines Glasstücks ab, so wird der präparirte Zustand zerstört, und wenn man es nun in die Säure taucht, bekommt man ein abermaliges Aufbrausen, dem jedoch eine gänzliche Wirkungslosigkeit und ein Wiedererscheinen des Metallglanzes, kurz eine vollständige Erneuerung des präparirten Zustandes folgt.

Berührt man andererseits präparirtes Eisen in der Luft oder in der Säure mit Kupfer, Zink, Zinn, Wismuth, Antimon, Blei oder nicht präparirtem Eisen, so wird der präparirte Zustand zerstört und die Wirkung der Säure fängt wie gewöhnlich mit Aufbrausen an.

Legt man einen präparirten, etwas langen und mit Säure benetzten Eisendraht auf eine Glastafel und berührt eins seiner Enden mit Kupfer, so sieht man ihn auf der Oberfläche braun werden, nicht augenblicklich und überall, sondern in einiger Zeit, und, wenngleich rasch, fortschreitend von dem berührten Ende aus. Wenn diese Bräunung bei ihrem Fortschreiten an einer Biegung des Drahts auf einen daran hängenden Tropfen Säure stößt, so findet ein Aufbrausen und eine gänzliche Zerstörung der Säure statt. Berührt man aber den Draht, wenn er in der Säure befindlich ist, so beginnt die Wirkung augenblicklich auf der ganzen Länge.

Stellt man diese Versuche mit wenig Säure an und

wiederholt sie oft, so wird die Säure unfähig das Eisen in den präparirten Zustand zu versetzen. Dieß rührt, wie es scheint, theils von der entwickelten Wärme, theils von der Gegenwart des Salpetergases her, denn wenn man reine Säure bis zur Annahme einer grünen Farbe mit diesem Gase anschwängert, so findet man sie unfähig, das Eisen in den präparirten Zustand zu versetzen. Eisen, welches in die so imprägnirte Säure gelegt wird, bewirkt, bis zu seiner gänzlichen Zerstörung, ein lebhaftes Aufbrausen.

Präparirtes Eisen fällt aus einer Lösung des salpetersauren Kupfers nichts; berührt man es aber in der Lösung mit einem Stück Kupfer, so belegt sich seine Oberfläche sogleich mit einer dicken Schicht metallischen Kupfers.

Zwischen dem wirksamen und unwirksamen Zustand der Säure giebt es intermediäre Zustände, in welchen sie Eisen mehr oder weniger schwierig in den präparirten Zustand versetzt, das Aufbrausen mehr oder weniger lange anhält. In diesen intermediären Zustand zeigt sie zuweilen folgende recht merkwürdige Erscheinung. Die Wirkung hört für einen Augenblick auf, beginnt dann aufs Neue, hört wieder auf und so fort; solche convulsive Intermissionen folgen einander zuweilen ziemlich langsam in Zwischenräumen von 0,5 oder oder 0,4 Secunden; zuweilen aber mit ungemeiner Schnelligkeit, so daß man sie nicht mehr zählen kann. Wenn sie langsam geschehen, so sieht man, daß das Aufhören der Wirkung sich von einem Ende des Drahts zum andern *fortpflanzt*, ohne daß man indeß immer sagen könnte, aus welchem Grunde die Wirkung an einem Ende eher als an dem andern aufhört.

Zuweilen geschieht es, daß das Eisen, ohne gerade lebhaft zu wirken, nicht aufhört eine braune Oberfläche zu haben, die Säure in seiner Umgebung zu färben und Gasblasen zu geben. Dieser langsamen Wirkung läßt sich augenblicklich auf eine sonderbare Weise Einhalt

thun. Man zieht nämlich das Eisen aus der Säure, hält es einen Augenblick in der Luft und läßt es dann plötzlich mit einem kleinen Stofs wieder hineinfallen. Nach einer halben Secunde sieht man es gewöhnlich seinen vollen Glanz annehmen. Noch sicherer läßt sich dasselbe bewirken, wenn man das Eisen, ohne es aus der Säure zu ziehen, mit einem dünnen Platinblech berührt. Die Berührung des Platins (und in gewissen Fällen auch die des Silbers) übt eine umgekehrte Wirkung als die des Zinks u. s. w. aus. Bedient man sich daher einer Platinschale oder einer Porcellanschale, auf deren Boden ein Stück Platin gelegt ist, so gelingt die Zubereitung des Eisens nicht nur mit concentrirter Säure, sondern auch mit einer schwachen, welche die Hälfte ihres Gewichts Wasser enthält. Wendet man eine noch verdünntere Säure an, so ist die Zubereitung des Eisens nicht mehr möglich, selbst bei innigem Contact mit Platin; schüttet man aber Säure hinzu, so nimmt das Eisen seinen vollen Glanz an und ist präparirt.

Einmal präparirt, widersteht das Eisen vollkommen einer Säure von gleichem Grade der Verdünnung und selbst einer noch schwächeren. Diefs beweist, daß die Erscheinungen nicht bloß vom Mangel an dem zum Gelösthalten des erzeugten salpetersauren Eisenoxyds erforderlichen Wassers herrühren, sondern vielmehr von einem *permanenten elektrischen Zustand der Oberfläche des Metalls*. Diese Betrachtungsweise wird durch folgende Versuche bestätigt.

Ein Eisendraht wurde erwärmt und um seine Mitte eine kleine Zone Wachs angebracht, um ihn in zwei Stücke zu theilen. Als dieser Draht in concentrirte Säure getaucht wurde, hörte die Wirkung gleichzeitig an beiden Hälften auf. Berührte man darauf das eine Ende mit Kupfer, so erneute sie sich auch gleichzeitig an dem andern. Im noch präparirten Zustande verbarrend, zog man das Eisen mittelst eines an dem Wachse befestigten

Glasstabes heraus und berührte es *in der Luft* an einem Ende. Die Wirkung begann wie gewöhnlich am berührten Ende und durchlief die ganze Hälfte des Drahts; allein beim Wachs hielt sie ein, so daß man eine gebräunte und eine metallisch glänzende Hälfte hatte.

Ein in Bogen gekrümmtes Stück Eisen, das auf angegebene Weise durch Wachs getheilt war, wurde präparirt und darauf bis zu zwei Drittel seiner Länge herausgezogen, so daß nur der größere Theil seiner einen Hälfte (*A*) eingetaucht blieb. In dieser Lage wurde die andere Hälfte (*B*) in der Luft mit Kupfer berührt. Die Wirkung pflanzte sich bis zum Wachs fort und hielt dort ein. Nun wurde das Ende (*B*) schnell so weit herabgeführt, daß es die Oberfläche der Säure berührte. Sogleich begann die Wirkung auf der Hälfte (*A*), welche man eingetaucht erhielt, und welche bis zu diesem Moment ihren Glanz behalten hatte.

Das präparirte Eisen widersteht noch der Säure, wenn sie auf eine für die Hand unerträgliche Temperatur gebracht ist, aber nicht mehr, wenn sie siedet. Läßt man es in sehr heißer Säure fallen, so widersteht es einige Augenblicke und darauf fängt es an ein heftiges Aufbrausen zu erregen. Nie habe ich, wie Hr. Braconnot¹⁾, gefunden, daß Eisen in siedender Salpetersäure unoxydirt bleibt; vielleicht war aber seine Säure concentrirter als die meinige. Andererseits habe ich gefunden, daß Säure von 1,399 Dichte, sie sey kalt oder siedend heiß, weder auf *angewendeten Stahl* noch auf den zu Uhrfedern angewandt werdenden Stahl einwirkt. Man kann sie beliebig lang mit diesen Federn kochen, ohne die geringste Wirkung hervorzubringen. Sehr sonderbar scheint es mir aber, daß Stahl, welcher die größte Härte erhalten hat, so daß er der Feile vollkommen widersteht, sich ganz anders verhält. Er wird von heißer Säure mit ungemeiner Heftigkeit angegriffen, und von derselben Säure kalt selbst noch ziemlich leicht. Wenn aber die Säure kalt ist, prä-

1) Annalen, Bd. XXIX S. 174.

parirt und bräunt er sich leicht, wie Eisen bei Berührung durch Zink, jedoch langsamer und so zu sagen mit Widerstand. Wenn man ihn aber präparirt und abwechselnd mehrmal hinter einander berührt, so entgeht er zuletzt den Intermittenzen der Wirkung, erhitzt sich und stößt Gas in Wirbeln aus, ohne daß man im Stande ist, das Aufbrausen zu beruhigen ¹).

XVII. *Regelmäßig intermittirendes Leuchten des Phosphors; von P. S. Munck af Rosenschöld.*

Eine kleine Flasche, welche etwas Phosphor enthielt, wurde eine Zeit lang als Feuerzeug gebraucht. Weil der Pfropf nicht genau schloß, zog der Phosphor, welcher zum Theil oxydirt war, Wasser an und zündete nicht mehr. Ohne den Pfropf wegzunehmen liefs ich die Flasche unangerührt stehen, und bemerkte darauf zufällig, daß sie dann und wann im Dunkeln ein ziemlich intensives Licht von sich gab. Dieses Phänomen machte mich aufmerksam, und bald nahm ich wahr, daß sich das Leuchten ganz regelmäßig zu jeder siebenten Secunde wiederholte. Ich überzeugte mich nachher, daß dieses intermittende Leuch-

1) Am Schlusse dieses Aufsatzes bemerkt Hr. Herschel, daß er erst nach Beendigung seiner Versuche die Abhandlung von Keir: *Experiments and observations on the dissolution of metals in acids and their precipitations*, in den *Philosophic. Transact.* 1790 (übersetzt in Schweigg. Journ. Bd. LIII S. 151), welche ähnliche Thatsachen in Betreff des Verhaltens der Salpetersäure zum Eisen enthält, habe kennen gelernt; die analogen, ja zum Theil ganz gleichen Erfahrungen von Wetzlar (Schweigg. Journ. Bd. XLIX S. 470, Bd. L S. 68 und 129, und Bd. LVI S. 206, und Berzelius Jahresbericht, No. VIII S. 104) und Fechner (Lehrbuch des Galvanismus, S. 416, Schweigg. Bd. LIII S. 151) scheinen ihm dagegen ganz unbekannt geblieben zu seyn.

ten von der Temperatur abhängig war; denn so wie die Luft in dem geheizten Zimmer erkaltete, zeigte sich auch das Licht nach immer längeren Zwischenzeiten. Nahm ich die Flasche in die warme Hand, wurde das Leuchten immer häufiger und zuletzt beinahe continuirlich. Als ich dieses sonderbare Phänomen bei verschiedenen Temperaturen untersuchte, fand ich, daß sich der Schein bei $11^{\circ}\frac{1}{2}$ C. nach 34 bis 37 Secunden und bei $7^{\circ}\frac{1}{2}$ C. nach 59 bis 65 Sec. wiederholte. In einem kalten Zimmer, wo die Temperatur nur 4° betrug, zeigte sich das Licht das erste Mal nach 166, das zweite nach 175 und das dritte nach 180 Secunden. Bei einer anderen Gelegenheit waren die Zeitintervallen, binnen welchen das Licht wieder erschien, 14 bis 17 Sec. bei $13^{\circ}\frac{1}{2}$, 19 bis 22 Sec. bei $12^{\circ}\frac{1}{2}$ und 23 bis 24 Sec. bei 12° . Das Licht schien bei niedrigeren Temperaturen auch schwächer zu werden, wurde aber doch bei einer und derselben Gelegenheit und Temperatur bald stärker, bald schwächer. Bisweilen blieb es ganz und gar aus, und zeigte sich dann erst wieder nach doppelt so vielen Secunden. Wurde der Pfropfen herausgenommen, verschwand dieses regelmäßige Leuchten, erschien aber wieder, als die Flasche eine Zeit lang zugeschlossen gestanden. Um den Einfluß der äußeren Luft auf das Phänomen weiter nachzuspüren, wurde der Pfropfen mit geschmolzenem Lack umgeben; das Leuchten verschwand bald gänzlich, und nach dieser Zeit hat es mir nicht gelingen wollen, das Phänomen wieder hervorzubringen.

XVIII. *Auszug einer Abhandlung über die Producte bei Destillation der Aepfelsäure; von Hrn. Pelouze.*

(*L'Institut*, No. 52 p. 152.)

Unterwirft man die Aepfelsäure auf einem Marienbade bei 176° C. der Destillation, so zerfällt sie vollständig in Wasser und zwei brenzliche Säuren, ohne daß sich die geringste Spur von Kohle oder irgend einem Gase abscheidet. Man sieht an den Wänden der Retorte eine farblose Flüssigkeit übergehen, die bald zu schönen prismatischen Krystallen gesteht. Die zweite Säure als weniger flüchtig folgt ihr nur von weitem und bleibt größtentheils am Boden der Retorte in Gestalt einer sehr reichlichen krystallinischen Masse. Hr. Ampère hat mir vorgeschlagen, die erste, flüchtigere Säure *acide maléalique* oder *maléique*, die andere *acide paramaléalique* oder *para-maléique*, und die Salze derselben *maléates* und *para-maléates* zu nennen. (Bekanntlich heißt man im Französischen die Aepfelsäure *acide malique*, und deren Salze *malates*; — was die deutsche Benennung dieser beiden neuen Säuren betrifft, so mag bis Weiteres die *acide maléique* *Meta-Aepfelsäure* und die *acide paramaléique* *Para-Aepfelsäure* genannt seyn).

Die Meta-Aepfelsäure krystallisirt aus einer wäßrigen Lösung und besteht aus 4 At. Kohle, 2 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff, außer 1 At. Wasser, das sie bei Sättigung oder mehren successiven Destillationen verliert. Die Para-Aepfelsäure hat dieselbe Zusammensetzung, aber man kann ihr, wenn man sie nicht zerstören will, das eine Atom Wasser nicht anders nehmen als durch Verbindung mit Basen.

Wenn man die Retorte, welche die Aepfelsäure ent-

hält, statt sie nur bis 176° C. zu erwärmen, so rasch wie möglich auf die Temperatur 200° C. bringt und darin erhält, so bilden sich noch dieselben Producte; allein die flüchtigere Säure, d. h. die Meta-Aepfelsäure, bildet sich alsdann in größerer Menge als die andere. Geht man aber nicht über 150° hinaus, so erhält man so zu sagen nur Wasser und Para-Aepfelsäure; allein die Reaction ist alsdann ungemein langsam. Diese Thatsachen finden ihre Erklärung in folgenden:

Die Krystalle der wasserhaltigen Meta-Aepfelsäure erhitzt, schmelzen gegen 130° C. und beginnen zu sieden bei 160° . Sie zersetzen sich dann in Wasser und wasserfreie Meta-Aepfelsäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie in den Salzen hat. Geschieht die Destillation rasch, und in einer Retorte, deren Hals stark geneigt ist, so daß die Destillate nicht zurückfließen können, so besteht der Rückstand nur aus einigen Spuren farbloser Krystalle von Para-Aepfelsäure. Erhält man dagegen die Meta-Aepfelsäure, statt sie bis 160° C. zu erhitzen, etwas über ihrem Schmelzpunkt, so wandelt sie sich nach und nach in Krystalle von Para Aepfelsäure um, und da diese letztere erst bei 200° C. schmilzt, so kann man das Gefäß; welches die neuen Krystalle enthält, bis zu diesem Punkt erhitzen, ohne daß dieselben verschwinden. Diese isomere Umänderung stellt sich auch und selbst rascher ein, wenn man Meta-Aepfelsäure in einer sehr langen und engen Röhre siedet, so daß das entweichende Wasser gezwungen ist unauhörlich auf die Säure zurückzufließen. Die nämliche Umwandlung findet endlich statt in einer an beiden Enden geschlossenen Röhre.

Meta-Aepfelsäure. Die wasserhaltige Meta-Aepfelsäure bildet Krystalle, die von einem Prisma mit rhombischer Basis abzuweichen scheinen. Sie ist geruchlos, schmeckt anfangs sauer, hinterher widerlich, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, fällt Kalkwasser nicht, bildet aber in Barytwasser einen Niederschlag, der sich bald

in kleine Krystallblättchen umändert. Essigsaures Blei in die sehr verdünnte Lösung der Meta-Aepfelsäure geschüttet, bewirkt einen weissen unlöslichen Niederschlag, welcher sich in einigen Augenblicken in sehr niedliche glänzende Blättchen von glimmerartigem Ansehen umwandelt. Die Verbindungen der Meta-Aepfelsäure mit Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich und leicht krystallisirbar. Das Kupfer- und Eisensalz sind weniger löslich. Die meta-äpfelsauren Salze mit Pflanzenalkalien zur Basis sind im Allgemeinen sehr wohl krystallisirbar und löslich. Das Bleisalz ist neutral und enthält drei Atome Wasser, die es leicht durch Wärme verliert. Schwefelwasserstoff scheidet die Meta-Aepfelsäure daraus ab.

Para-Aepfelsäure. Diese Säure unterscheidet sich von der Meta-Aepfelsäure durch eine grosse Menge von Eigenschaften. Sie erfordert zu ihrer Lösung etwa 200 Th. Wasser, während die andere dazu nur ein dem ihrigen gleiches Gewicht nöthig hat. Sie krystallisirt in Prismen, die, weil sie gestreift sind, sich schwer bestimmen lassen; sie fällt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser nicht, und bildet in der Kälte in essigsaurem Blei einen Niederschlag, welcher nicht wie der meta-äpfelsaure krystallisirt. Unter allen ihren Kennzeichen ist aber das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd am merkwürdigsten. Ein Theil Para-Aepfelsäure, in mehr als 200 000 Th. Wasser gelöst, bildet in salpetersäurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der, ungeachtet der grossen Masse Flüssigkeit, sehr sichtbar ist, und der durch Salpetersäure fortgenommen wird. Diese Unlöslichkeit, wiewohl an sich schon ungeheuer, wird noch gröfser, wenn man statt der freien Para-Aepfelsäure die an Basen gebundene anwendet. Sie ist dann so gross, dafs die abfiltrirte Flüssigkeit nicht die geringste Trübung von Chlorwasserstoffsäure erfährt, und doch ist das Chlorsilber wahrscheinlich von allen Salzen das unlöslichste.

Die para-äpfelsauren (maléates), Kupfer- und Eisen-

salze sind auch sehr wenig löslich, das erste ist fleischfarben, im Ansehen mit dem bernsteinsäuren Eisenoxyd zu verwechseln. Das para-äpfelsäure Kali krystallisirt strahlenförmig in prismatischen Blättchen, und ist, wie das Natron- und Ammoniaksalz, sehr löslich. Das para-äpfelsäure Bleioxyd hat genau die Zusammensetzung und den Wassergehalt des meta-äpfelsäuren; Schwefelwasserstoffgas scheidet auch aus ihm die Säure ab.

XIX. *Wiederholte Untersuchung einiger Kupfersalze; von C. Brunner.*

Vor einigen Jahren beschrieb ich (diese Ann. Bd. XV. S. 476) mehrere basische Kupfersalze. Berzelius führt das Resultat dieser Untersuchung in seinem 10. Jahresberichte, S. 147, an, mit einigen Zweifeln über die Richtigkeit meiner Angabe begleitet. In dem darauf folgenden 11. Jahrgange, S. 176, giebt er uns Kenntniß von einer von ihm selbst unternommenen Untersuchung eines dem einen der von mir beschriebenen ganz ähnlichen Salzes, welche ihm solche Resultate geliefert haben, die mit den meinigen fast vollkommen übereinzustimmen scheinen. Er zieht aus seinen Versuchen zuletzt den Schluß, daß das aus dem schwefelsäuren Kupferoxyd durch Kali niedergeschlagene basische Salz ein Gemenge zweier unlöslichen Verbindungen seyn müsse.

Vor Kurzem fand ich mich veranlaßt, zur Wiederholung jener Versuche, die oben beschriebenen Salze noch einmal zu analysiren, und dabei vorzüglich zu bestimmen, ob dieselben identisch darstellbar oder zufällige, und daher nicht durch Formeln auszudrückende Gemenge seyen.

Ich erhitzte zu diesem Ende eine Auflösung von kry-

stallisirtem schwefelsauren Kupferoxydkali im Wasserbade nahe zum Kochen. Es schied sich eine Quantität des früherhin, Bd. XV S. 477, beschriebenen hellgrünen Salzes in kleinen Krystallen aus, die in der Flüssigkeit zu Boden sanken. Als diese Ausscheidung nicht mehr zunahm, wurde das Salz auf einem Filtrum gesammelt, mit wenig kaltem Wasser abgespült und durch Pressen zwischen Fließpapier von der anhängenden Flüssigkeit befreit. Eine Probe des so ausgetrockneten Salzes wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Chlorbaryum die Schwefelsäure daraus niedergeschlagen. Hierauf wurde, nach Entfernung des Baryts mittelst Schwefelsäure, durch Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt, und dieser Niederschlag, nach gehörigem Auswaschen, zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem, dann mit reinem Wasser in Salpetersalzsäure gelöst, die Auflösung von dem ausgeschiedenen reinen Schwefel abfiltrirt und durch vorsichtiges Abdampfen die Salpetersäure entfernt, dann der wieder in Wasser gelöste Rückstand in kochende Aetzkalilauge getragen. Das abgeschiedene Kupferoxyd auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen und im Platintiegel geglüht, wobei die Oxydation des durch Verbrennen des Papieres reducirten Kupfers durch die bekannten Mittel bewerkstelligt, und das Gewicht der Asche des Filtrums beim Wägen abgezogen wurde.

Die mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagene Flüssigkeit wurde auf gelindem Feuer zur Trockne verdampft, und das erhaltene schwefelsaure Kali in einem Platinschälchen anhaltend geglüht, dann nach dem Erkalten gewogen.

Auf solche Art wurde für 100 Theile Salz folgende Zusammensetzung gefunden:

Kupferoxyd	38,867
Schwefelsäure	40,276
Kali	11,831
Wasser (als Verlust)	9,026
	<hr/> 100,000.

Dieses Resultat kommt dem früher erhaltenen sehr nahe, und paßt gut zu der damals angegebenen Formel $\text{Cu}^+ \text{K} \text{S}^+ \text{H}^+$, die man übrigens, ohne Veränderung der einzelnen Werthe, noch auf mehrere Arten umändern kann. Der Berechnung nach würde dieselbe geben:

Kupferoxyd	39,440
Schwefelsäure	39,875
Kali	11,734
Wasser	8,951

Es wurden hierauf von dem nämlichen Salze 5,935 Grm. fein zerrieben, und vier Mal, jedesmal mit ungefähr einem Pfunde Wasser gekocht. Schon die dritte Abkochung reagirte nicht mehr mit Cyaneisenkalium. Das zurückgebliebene Salz wog 1,204. Es gab, auf die nämliche Art wie das vorige zerlegt:

Kupferoxyd	64,674
Schwefelsäure	15,837
Wasser	19,489

Eine Wiederholung dieser Analyse mit einer besonders bereiteten Probé gab:

Kupferoxyd	66,03
Schwefelsäure	18,11
Wasser	15,86.

Aus diesen letzteren, mit den früheren Versuchen eben so wenig als unter einander selbst übereinstimmenden Resultaten glaube ich schliessen zu können, daß das *ausgekochte* Salz ein unbestimmtes Gemenge zweier basischen Salze sey, welche von einander zu trennen ich kein Mittel kenne.

XX. Lage des nordamerikanischen Magnetpols.

Unsere Kenntniß von der Lage dieses Pols oder desjenigen Punkts, wo in Nordamerika die magnetische Axe die Erdoberfläche schneidet, die Neigungsnadel also lothrecht steht, hat im Laufe der Zeit verschiedene Berichtigungen erfahren.

Aus älteren Angaben und der daraus abgeleiteten östlichen Bewegung dieses Pols bestimmte Hansteen früher die Lage desselben für das J. 1830 = $69^{\circ} 30'$ N.Br. und $87^{\circ} 19'$ W.L. von Greenw.

Späterhin, nachdem die auf Parry's zweiter Reise, im J. 1822 und 1823, gemachten Beobachtungen bekannt geworden, gab er sie als muthmaßlich = 71° bis 72° N.Br. und 99° W.L. von Greenw. an.

Auf seiner dritten Reise, im J. 1824 und 1825, beobachtete Parry zu Port-Bowen die

Neigung $88^{\circ} 1'$ unter $73^{\circ} 14'$ N.Br. und $88^{\circ} 55'$ W.L.

- 88 2 - 73 6 - - - 91 20 - -

- 88 8 - 73 9 - - - 89 1 - -

und setzte darnach die Lage des nordamerikanischen Magnetpols = 70° N.Br. und 90° W.L., hinzufügend, daß dieser Pol seit dem J. 1819 um $1^{\circ} 6'$, also jährlich $11'$ ostwärts forgerückt sey, wie es Hansteen's Theorie erfordere.

Die neueste Angabe verdanken wir Kapitain Ross, der während seiner gefahrvollen und für die Wissenschaften leider ziemlich unfruchtbaren Reise (1829 bis 1833) die Neigung an einem Punkt beobachtete, wo sie bis auf eine Minute vertical war. Dieser Punkt lag unter $70^{\circ} 5' 17''$ N.Br. und $96^{\circ} 45' 18''$ W.L. von Greenw. (*Phil. Mag, Ser. III Vol. IV p. 222.*) Als sehr genau darf indess auch diese Angabe, wegen der Schwierigkeit, die lothrechte Stellung der Nadel scharf zu bestimmen, wohl nicht gehalten werden.